

## РОЗДІЛ I. Неорганічна хімія. 29, 2009

УДК 536.42:548.3:546.56'289'22'23

**І. Д. Олексюк** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**Т. А. Остап'юк** – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**Т. В. Юхимук** – студентка кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**О. Ф. Змій** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

### Фазові рівноваги на ізотермічному перерізі при 570 К у системах $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$

*Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки*

Використовуючи методи диференційного термічного й рентгенофазового аналізів, побудовано діаграму стану квазіподвійної системи  $\text{AgSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  та ізотермічні перерізи фазових рівноваг квазіпотрійних систем  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 570 К. У системах не встановлено існування нових тернарних та тетрарних сполук.

**Ключові слова:** ізотермічний переріз, диференційний термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз.

**Олексюк И. Д., Остап'юк Т. А., Юхимук Т. В., Змий О. Ф. Фазовые равновесия на изотермическом сечении при 570 К в системах  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .** Используя методы дифференциального термического и рентгенофазового анализов, построена диаграмма состояния квазидвойной системы  $\text{AgSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и изотермические сечения систем  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 570 К. В системах не установлено существование новых тернарных или тетрарных соединений.

**Ключевые слова:** изотермическое сечение, дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ.

**Olekseyuk I. D., Ostapyuk T. A., Yuhimuk T. V., Zmiy O. F. Phases Interactions on the Isothermal Section at 570 K in  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  Systems.** Diagram of quasibinary system  $\text{AgSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  and isothermal section  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  at 570 K were build using X-ray phase and differential thermal analysis methods. Any ternary or quaternary compounds were found in the system.

**Key words:** isothermal section, differential thermal analysis, X-ray phase analysis.

**Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.**

У літературі відсутні відомості стосовно дослідження квазіпотрійних систем  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Вибрані нами для дослідження системи обмежують такі квазіподвійні системи:  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

Система  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  досліджувалась у роботах [1–8]. Згідно з даними [7], у системі виявлено сполуку  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , що плавиться конгруентно при 1175 К і відзначається поліморфізмом. Координати евтектик: 1103 К, 13 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 843 К, 57 мол. %  $\text{GeSe}_2$  [7]; 1103 К, 7 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 838 К, 40 мол. %  $\text{GeSe}_2$  [6]. Близькою до вищенаведеної є діаграма стану  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ , побудована авторами [1]. Під час дослідження перетину  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  авторами [2–5] виявлено сполуки  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ . Сполука  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  плавиться конгруентно при 1175 К, а  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  утворюється за перитектичною реакцією  $L + \gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ . Структуру  $\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  не встановлено.  $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  кристалізується в ромбічній сингонії, пр. гр.  $Pmn2_1$ ,  $a = 0,7823$ ,  $b = 0,7712$ ,  $c = 1,0885$  нм [9].  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр.  $F43m$  [10].

У роботах [4; 5; 10] наявність сполуки  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  не підтверджується.

Діаграму стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$  вперше побудовано в роботі [11]. Згідно з даними цієї роботи, переріз є квазіподвійною системою евтектичного типу. Координати евтектичної точки: 778 К і 43,5 мол. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Установлено утворення сполуки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , яка плавиться інконгруентно при 1008

К і є диморфною [6–8; 11]. Температура фазового переходу  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6 \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  становить 356 К. У роботі [12] подано результати досліджень фазових рівноваг у потрійній системі Ag–Sn–Se. Авторі підтвердили існування сполуки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , однак із конгруентним характером плавлення при 1017 К. Крім того, встановлено утворення проміжної фази складу  $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ , область первинної кристалізації якої перетинає переріз  $\text{Ag}_2\text{Se}\text{--}\text{SnSe}_2$ . Отже, переріз  $\text{Ag}_2\text{Se}\text{--}\text{SnSe}_2$ , на якому відбувається утворення  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , є квазіподвійною системою лише в частині  $\text{Ag}_2\text{Se}\text{--}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , а ділянка  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6\text{--}\text{SnSe}_2$  квазіподвійна в підсолідусній області.

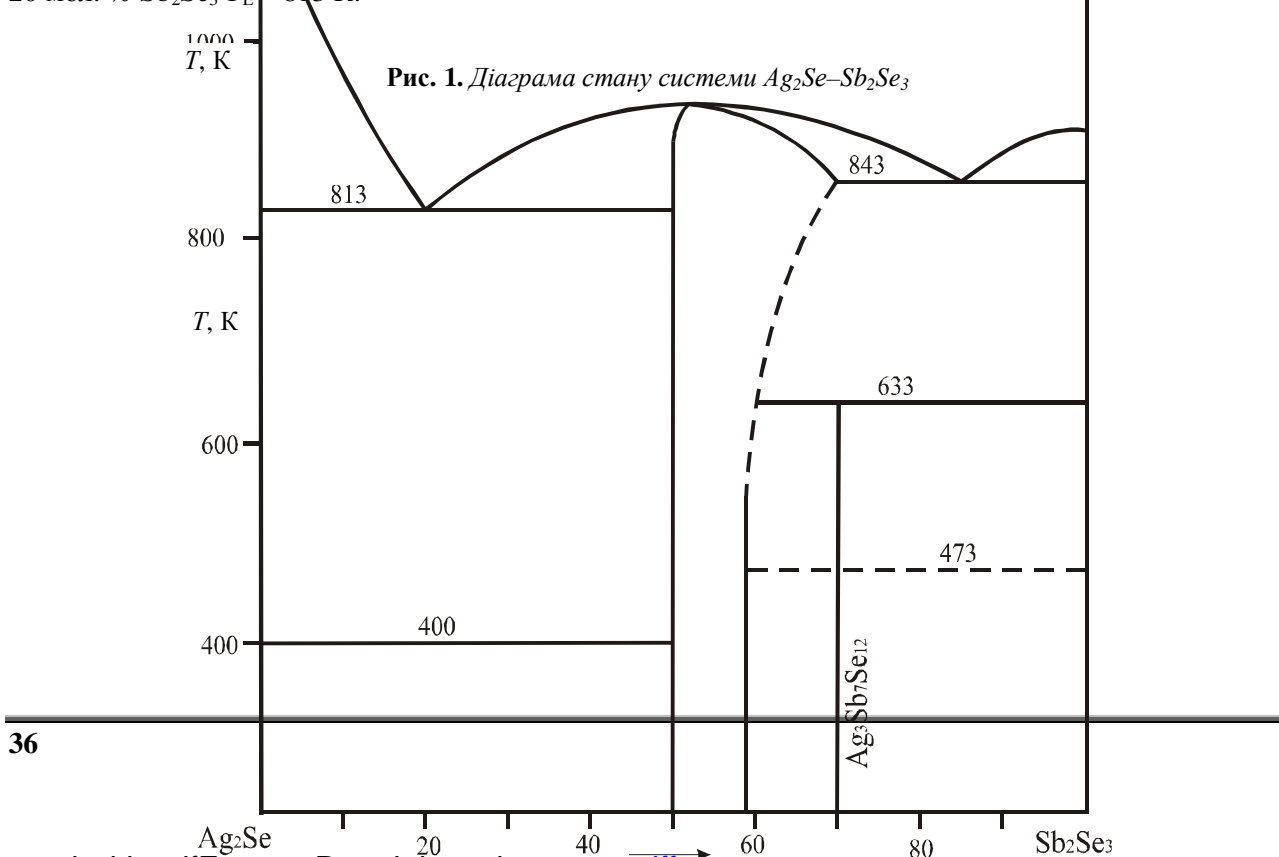
На кафедрі неорганічної хімії Волинського університету проводилися дослідження стосовно способу утворення сполуки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , які підтвердили конгруентний характер її плавлення. Установлено, також, що сполука  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  не утворюється. Сплав еквімолярного складу є двофазним за даними і рентгеноструктурного, і мікроструктурного аналізів; на мікроструктурі шліфа цього складу чітко видно первинні виділення кристалів  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  [8].

Сполука  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , як уже згадувалося, має поліморфне перетворення при 356 К. Нижче цієї температури  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  кристалізується в ромбічній сингонії, пр. гр.  $Pmn2_1$ ;  $a = 0,79168$ ,  $b = 0,78219$ ,  $c = 1,10453$  нм, і є ізоструктурною до  $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  [13]. Високотемпературна  $\gamma\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  кристалізується в кубічній гранецентрованій комірниці [14] або примітивній кубічній [15].

Система  $\text{GeSe}_2\text{--}\text{Sb}_2\text{Se}_3$  досліджувалась у роботах [16; 17]. Авторі стверджують, що ця система є евтектичного типу без утворення проміжних сполук із практично повною відсутністю розчинності на основі вихідних компонентів. Координати нонваріантної точки: 58 %  $\text{GeSe}_2$ ,  $T_E = 757$  К [16].

Система  $\text{SnSe}_2\text{--}\text{Sb}_2\text{Se}_3$  досліджувалась на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ імені Лесі Українки в роботі [18]. Ця система евтектичного типу з незначною розчинністю на основі вихідних компонентів. Координати евтектичної точки: 50 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $T = 773$  К.

Система  $\text{Ag}_2\text{Se}\text{--}\text{Sb}_2\text{Se}_3$  досліджувалась авторами [19–22]. Авторі [19] уперше дослідили систему та встановили існування сполуки  $\text{AgSbSe}_2$ , що кристалізується у структурному типі NaCl, пр. гр.  $Fm3m$ ,  $a = 0,5786$  нм. Авторі [21] підтвердили наявність цієї сполуки. Діаграма стану, вперше побудована авторами [22], наведена на рис. 1. У роботі [22] наведено дані про наявність двох сполук:  $\text{AgSbSe}_2$ , що має конгруентний тип плавлення та утворює твердий розчин в області складів 50–62 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , максимальна температура плавлення сполуки дещо зміщена в сторону більшого вмісту  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , та  $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$ , що відповідає складу 70 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  і утворюється твердофазно. Вона має дві поліморфні модифікації –  $\alpha$ - та  $\beta\text{-Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$  (температура поліморфного переходу відповідає 473 К) [22]. Координати евтектичних точок відповідають складу 85 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $T_E = 843$  К та 20 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $T_E = 813$  К.



**Матеріали і методи.** Для встановлення взаємодій між компонентами у квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  синтезовано 43 зразки та 28 зразків у системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Усі зразки виготовлялися з високочистих простих речовин ( $\text{Se} - 99,99 \text{ мас. \%}$ ;  $\text{Ge} - 99,999 \text{ мас. \%}$ ;  $\text{Sn} - 99,999 \text{ мас. \%}$ ,  $\text{Ag} - 99,999 \text{ мас. \%}$ ;  $\text{Sb} - 99,999 \text{ мас. \%}$ ). Синтез здійснювався прямим високотемпературним методом, у кварцових ампулах, вакуумованих до 0,1 Па. Максимальна температура синтезу – 1170 К. Гомогенізуючий відпал здійснювався при 570 К протягом 600 год. Від цієї температури зразки гартувалися у воду кімнатної температури. Синтезовані зразки досліджувалися рентгенофазовим та диференційним термічним методами аналізу.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводився методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН-4-13 із використанням  $\text{CuK}_\alpha$  випромінювання, діапазон сканування –  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , крок сканування –  $0,05^\circ$ , час експозиції – 2 с. Фазовий аналіз проводився з використанням пакетів програм DRWin та Powder Cell.

Диференційний термічний аналіз здійснювався на дериватографі Paulik-Paulik-Erdey з використанням двокоординатного самописця марки Н 307/1. Швидкість нагріву зразків становила 10 К/хв, охолодження проводилося в режимі виключеної пічки.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Дослідження необхідно було почати з уточнення діаграми стану  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , в інтервалі  $\text{AgSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , через неоднозначність літературних даних стосовно наявності сполуки  $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$ . Для цього нами синтезовано 11 зразків у повному концентраційному інтервалі перерізу  $\text{AgSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , описаним вище методом. Отримані дифрактограми підтвердили наявність твердого розчину на основі сполуки  $\text{AgSbSe}_2$  (близько 10 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ), але не виявили сполуки  $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$ , як зазначалось у [22]. Цю сполуку не виявили навіть після додаткового відпалу при 573 К протягом 1200 год. Усі зразки також досліджувалися методом диференційного термічного аналізу. Склади зразків та температури термічних ефектів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склади та температури термічних ефектів зразків системи  $\text{AgSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 

№ зразка	Склад	Термічний ефект, К		
		893	859	
13	50 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	893	859	
36	55 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	891	883	
37	60 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	884	865	669
38	65 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	875	853	821
29	70 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	862	841	
23	75 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	853	840	
39	80 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	845	839	
40	85 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	840	846	
41	90 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	844	852	
42	95 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	840	871	
43	100 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$		880	

За даними рентгенофазового і диференційно-термічного аналізів побудовано діаграму стану системи (рис. 2).

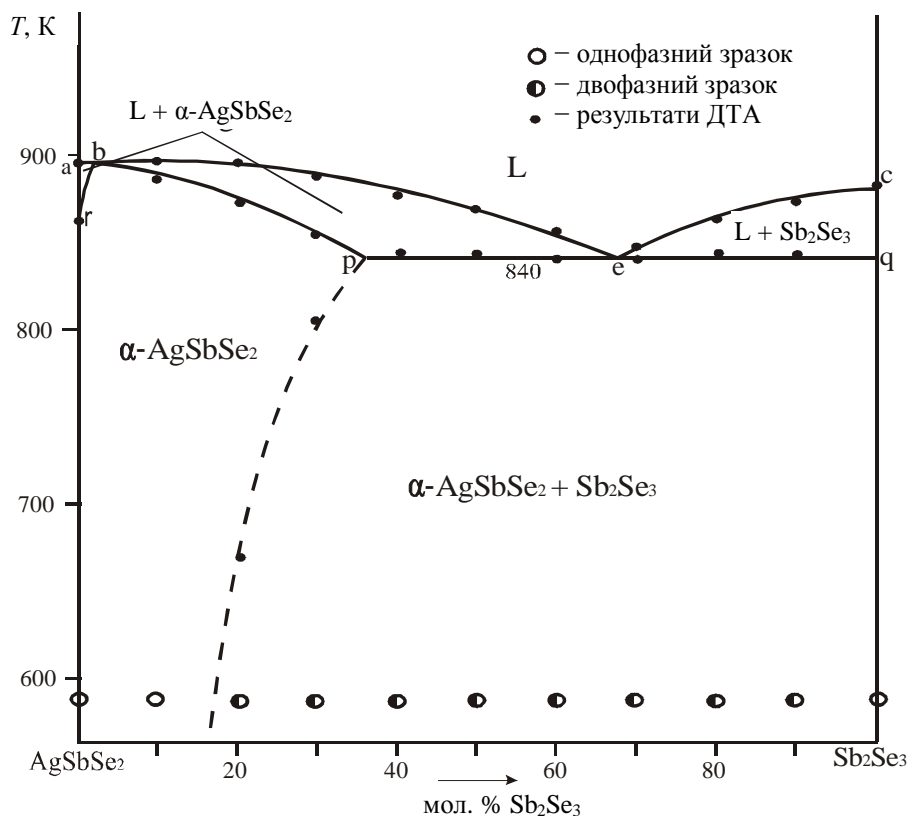


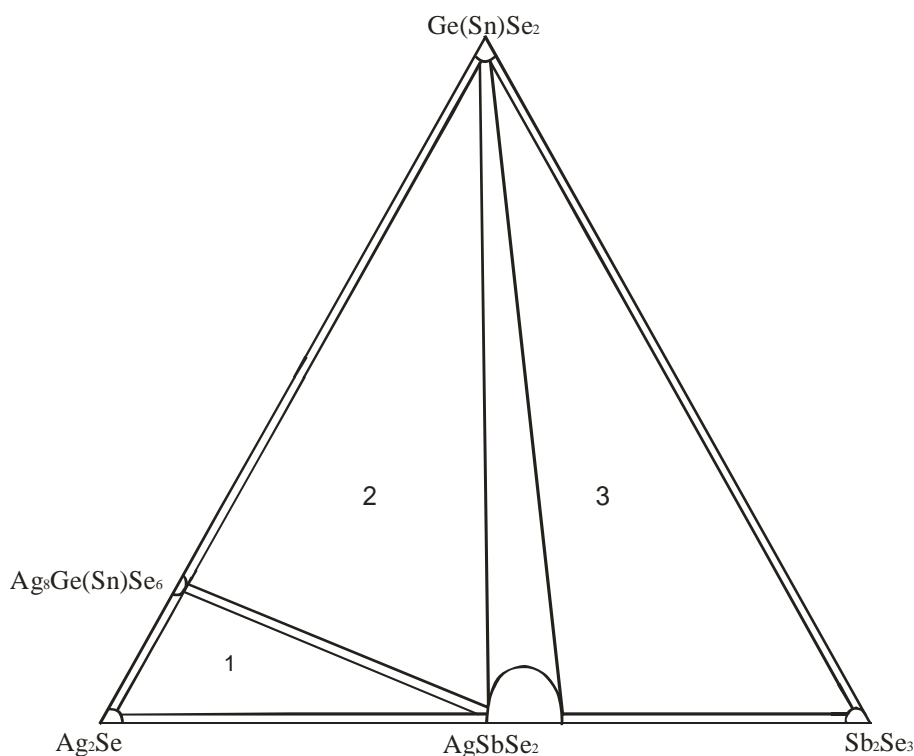
Рис. 2. Діаграма фазових рівноваг системи  $\text{AgSbSe}_2$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

Як видно з рисунка, ліквідус перерізу складається з кривих первинної кристалізації  $\text{AgSbSe}_2$  (крива  $abe$ ) та первинної кристалізації  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (крива  $ec$ ). Поле  $b$  відповідає сумісній кристалізації  $\text{AgSbSe}_2$  та  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

Евтектична горизонталь  $peq$  відповідає температурі 840 K та (разом із лініями  $rb$  та  $bp$ ) є солідусом перерізу. Склад евтектики відповідає 84 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

За результатами досліджень 71 зразка побудовано ізотермічні перерізи діаграм фазових рівноваг систем  $\text{Ag}_2\text{Se}$ - $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  при температурі 570 K. Попередній аналіз термограм зразків показав, що при 570 K усі зразки перебувають у твердому стані. Тому саме цю температуру вибрано для гомогенізуючого відпалу. Як видно з рис. 3., ізотермічні перерізи вищевказаних систем є однаковими. Нових тернарних чи тетрарних фаз у досліджуваних системах нами не виявлено. Тверді розчини на основі бінарних та тернарних сполук (крім  $\text{AgSbSe}_2$ ) при температурі дослідження є мінімальними. Як видно з рис. 3, при 570 K дві подвійних рівноваги розділяють системи на три поля трифазних рівноваг:

1.  $\text{Ag}_2\text{Se}$ - $\text{Ag}_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_6$ - $\text{AgSbSe}_2$ ;
2.  $\text{Ag}_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_6$ - $\text{AgSbSe}_2$ - $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ ;

3.  $\text{AgSbSe}_2\text{--Ge(Sn)Se}_2\text{--Sb}_2\text{Se}_3$ .Рис. 3. Ізотермічний переріз систем  $\text{Ag}_2\text{Se--Ge(Sn)Se}_2\text{--Sb}_2\text{Se}_3$ 

**Висновки.** Побудовано діаграму фазових рівноваг системи  $\text{AgSbSe}_2\text{--Sb}_2\text{Se}_3$ . Побудовано ізотермічні перерізи систем  $\text{Ag}_2\text{Se--Ge(Sn)Se}_2\text{--Sb}_2\text{Se}_3$  при 570 К. Не підтверджено існування сполуки  $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$ , відомої з літератури.

*Література*

1. Серебросодержащие халькогенидные стекла как твердые электролиты / [З. У. Борисова, А. В. Богданова, Е. А. Казакова и др.] // Физика и химия стали. – 1977. – Т. 8, № 5. – С. 578.
2. Салаева З. Ю. Некоторые разрезы тройной системы  $\text{Ag--Ge--Se}$  / З. Ю. Салаева, А. А. Мовсум-заде, М. Р. Аллазов // Азербайдж. хим. журн. – 1985. – № 2. – С. 91.
3. Салаева З. Ю. Система  $\text{Ag--Ge--Se}$  / З. Ю. Салаева, М. Р. Аллазов, А. А. Мовсум-заде // Азербайдж. хим. журн. – 1987. – Т. 32. – С. 1705–1709.
4. Ollitrault-Fichet R. Diagramme de phase du systeme  $\text{Ag--Ge--Se}$  / R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Flahaut // J. Less-Comm. Met. – 1985. – Vol. 114, № 2. – P. 273–289.
5. Миколайчук А. Г. К вопросу о существовании соединения  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  / А. Г. Миколайчук, В. Н. Мороз // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32, вып. 9. – С. 2312–2313.
6. Gorochov O. Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  ( $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$  et  $\text{X} = \text{S, Se, Te}$ ) / O. Gorochov // Bull. Soc. chim. France. – 1968. – № 6. – P. 2263.
7. Hahn H. Über einige ternäre Chalcogenide vom Argyrodit – Typ / H. Hahn, H. Schulze, J. Sechsev // Naturwiss. – 1965. – H. 52. – N. 15. – S. 451.
8. Квазіпотрійні халькогенідні системи. – Т. 1 / [Олексюк І., Парасюк О., Піскач Л. та ін.]. – Луцьк : РВВ “Вежа” Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки, 1999. – С. 168.
9. Carre P. Acta Cryst / Carre P., Ollitrault-Ficher R., Flahaut J. – 1980. – В 36. – P. 245–249.
10. Гулай Л. Д. Кристалохімія халькогенідів та інтерметалідів рідкісноземельних і перехідних елементів з Pb (Si, Ge, Sn та In) : автореф. дис. ... д-ра хім. наук : спец. 02.00.01 “Неорганічна хімія” / Л. Д. Гулай. – Л., 2008. – 36 с.
11. Gorochov O. Diagramme de phases et propriétés du system  $\text{Ag}_2\text{Se--SnSe}_2$  / O. Gorochov, R. Fichet, J. Flahaut // C. R. Acad. Sci. – 1966. – Т. 203. – S. 1442–1427.
12. Description du system ternaire  $\text{Ag--Sn--Se}$  / [R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Flahaut et al] // J. Less-Comm. Met. – 1988. – Vol. 138. – P. 241–261.

13. Gulay L. D. Crystal structure of  $\beta$ - $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  / L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk // *Jornal of alloys and compounds*. – 2002. – 339. – P. 113–117.
14. Gorochov O. Fes composec  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  avec  $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$  et  $\text{X} = \text{S, Se, Te}$  / O. Gorochov, J. Flahaut // *C. R. Acad. Sci. C*. – 1967. – Vol. 264. – № 26. – P. 2153–2155.
15. Hahn H. Uber einige ternare Chalkogenide vom Argyrodit – Typ / H. Hahn, H. Schulze, J. Sechsev // *Naturwissenschaften*. – 1965. – H. 52. – № 15. – S. 451.
16. Dra Maria Tereza Mora Aznar. Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutectica de aleaciones del sistema  $\text{GeSe}_2\text{–Sb}_2\text{Se}_3$  / Dra Maria Tereza Mora Aznar // *Para optar al grado de Doktor en Fisika*. – Bellaterra : Diciembre, 1998.
17. Блецкан Д. И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе / Блецкан Д. И. – Ужгород : Закарпаття, 2004. – С. 290
18. Phase equilibria in the quasiternary system  $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe}_2\text{–Sb}_2\text{Se}_3$  / [Ostapyuk T. A., Yermiyhchuk I. M., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D.] // *Chem. Met. Alloys*. – 2009. – 2.
19. Geller S. *Acta Crystall* / S. Geller, I. H. Wernik. – 1959. – 12. – P. 46.
20. Pearson's Handbook of Crystallographic Data of Intermetallic Phases / ed by P. Villars // *ASM International. Materials Park. OH 44073*. – 1997. – Vol. 1–2.
21. Russ. I. *Inorg. Chem.* / [S. A. Tarasevich, I. S. Koraleva, Z. S. Medvedeva, L. I. Antonova]. – 1971. – 16. – P. 1552.
22. Description du système ternarie Ag–Sb–Se / [A. Boutserrit, R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Dugué] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1993. – 191. – P. 223–232.

Статтю подано до редколегії  
18.12.2009 р.